

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11309815 A**

(43) Date of publication of application: **09.11.99**

(51) Int. Cl.

B32B 27/00
B32B 9/00
B32B 31/00
B65D 65/40
C08J 7/04
C23C 16/42
// C08L 83:00

(21) Application number: **10119362**

(22) Date of filing: **28.04.98**

(71) Applicant: **TOPPAN PRINTING CO LTD**

(72) Inventor:
ITO MASAHIKO
YAMAMOTO KYOICHI
TAKEDA AKIRA
EGUCHI AKIHIKO
SHIRAI TSUTOMU

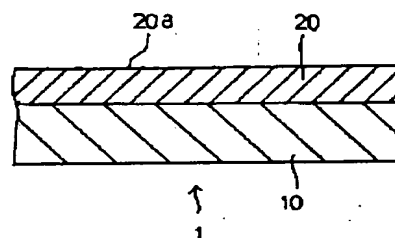
(54) WATER REPELLENT GAS-BARRIER FILM, ITS PRODUCTION, AND PACKAGING BODY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas barrier film as a packaging material for food, medicines, and others which is transparent, has good impact resistance and flexibility, and is excellent in hydrophobicity and water repellence.

SOLUTION: In a method for producing a water-repellent gas-barrier film 1, a gas-barrier layer 20 is formed at least on one side of a backing 10 of a plastic film, the gas barrier layer 10 contains silicon oxide and at least one compound of at least one element selected from the group consisting of carbon, hydrogen, silicon, and oxygen, the concentration of the compound(s) in the surface 20a of the gas-barrier layer exceeds 50%, and the gas-barrier layer 20 is laminated by a plasma CVD method in the presence of the vapor of an organosilicon compound and oxygen or a gas having oxidizing power.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-309815

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/00

1 0 1

B 3 2 B 27/00

1 0 1

9/00

9/00

A

31/00

31/00

B 6 5 D 65/40

B 6 5 D 65/40

D

C 0 8 J 7/04

C 0 8 J 7/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-119362

(22) 出願日

平成10年(1998)4月28日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤 品彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 山本 恭市

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 武田 晃

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

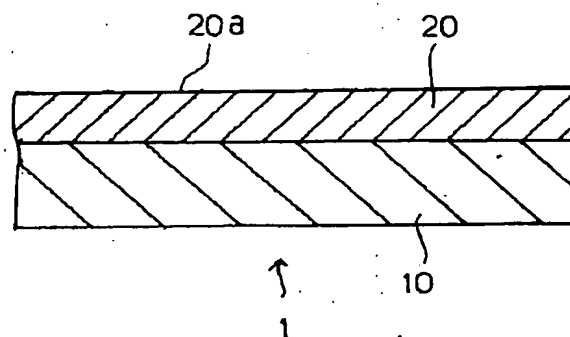
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 撥水性ガスバリアフィルムおよびその製造方法および包装体

(57) 【要約】

【課題】 食品や医薬品等の包装材として無色透明で、対衝撃性に優れ、フレキシビリティに富み、且つ、疎水、撥水性に優れたガスバリアフィルムを提供することにある。

【解決手段】 プラスチックフィルムでなる基材10の少なくとも片面にガスバリア層20を有し、該ガスバリア層10は、珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中の1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有し、該ガスバリア層の表面20aにおける該化合物の濃度が50%を越えてなるもので、前記ガスバリア層20を、少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素もしくは酸化力を有するガスの存在下でプラズマCVD法により積層する撥水性ガスバリアフィルム1の製造方法としたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチックフィルムでなる基材の少なくとも片面にガスバリア層を有し、該ガスバリア層は、珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中の1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有し、該ガスバリア層の表面における該化合物の濃度が50%を超えてなることを特徴とする撥水性ガスバリアフィルム。

【請求項2】前記ガスバリア層を、少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素もしくは酸化力を有するガスの存在下でプラズマCVD法により積層することを特徴とする撥水性ガスバリアフィルムの製造方法。

【請求項3】前記請求項1記載の撥水性ガスバリアフィルムを用いて、食品や医薬品、光学部品の透明な包装材とすることを特徴とする包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品や医薬品や光学部品等の包装に使用する透明で酸素や水蒸気のバリア性を有するガスバリアフィルムに関するものであり、特に、疎水、撥水性に優れたガスバリアフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、食品、医薬品、光学部品等の包装に用いられる包装材料として、内容物を品質等変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐためにガスバリア性を有するアルミニウム箔層をプラスチックフィルムにラミネートした包装材が知られ、実用されてきた。しかし、このような包装材は、安定したガスバリア性が得られるものの、透明性に欠け内容物が見にくいという問題点があった。さらに、厚いアルミニウム箔層をもつ包装材は、使用後の廃棄物処理の一つである焼却処理において、溶けたアルミニウムのインゴットが焼却炉の火格子等に絡みつき焼却炉を傷めたり、正常な運転の障害となったりするという問題点もあった。

【0003】一方、透明なガスバリアフィルムとして、ポリ塩化ビニリデンを塗布したフィルムや、エチレン・ビニルアルコール共重合体としてのフィルムの技術が開示されていた。しかし、ポリ塩化ビニリデンを塗布したフィルムでは、塩素を含むため、廃棄時の焼却処理において、有害ガスの発生等による環境問題や焼却炉の腐食等による耐用期間の短縮などの問題があった。また、エチレン・ビニルアルコール共重合体のフィルムでは、水蒸気で酸素バリア性が劣化しやすいという問題点があった。

【0004】そこで、これらの問題点を解消する包装材料として、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機酸化物をプラスチックフィルム上に真空蒸着法やスパッタリング法で積層させたものが開発されている。

【0005】上記のように、真空蒸着法などを用いて、ポリエステルフィルムに代表されるプラスチックフィルム上に酸化珪素等でなるガスバリア層が積層されたガスバリアフィルムは、酸素バリア性や水蒸気バリア性を有し、かつ透明性を有するので食品などの包装フィルムとして好んで用いられていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術においては、酸化珪素等の金属酸化物薄膜からなるバリアー層は、金属酸化物の粒子をフィルムに蒸着したものであり、金属酸化物粒子間に結晶粒界という空隙が存在し、バリア性が必ずしも十分ではなく、この種のものとしては膜厚を500~2000Åと厚くする必要があること、酸化数の低い状態でバリア性が発現するためガスバリア層が無色透明でないということ、ガスバリア層が厚く、且つ、フレキシビリティがないためクラックが生じ易いということ、ガスバリア層とフィルムの密着が弱いという様々な問題点があった。

【0007】さらに近年、食品や医薬品、光学部品等の包装材として、透明性やガスバリア性の他に、ガスバリアー層表面が直接液体と触れるような状況においても液切れがよく、汚れにくいという特性をもったものが望まれている。

【0008】そこで、プラズマCVD法により、基材上にガスバリア層を積層することによって上記のフレキシビリティや透明性を解決する方法が、特開平8-142252号公報に開示されている。しかし、この公報に開示されているガスバリア層表面の炭素濃度では、フレキシビリティや透明性を持たすには有効であるが、ガスバリア層表面に疎水、撥水性を持たせるためには不十分なものであった。

【0009】本発明は、かかる従来技術の問題点や要望点を解決するものであり、その課題とするところは、食品や医薬品、光学部品等の包装体として使用される無色透明で、対衝撃性に優れ、フレキシビリティに富み、且つ、疎水、撥水性に優れたガスバリア層を有するガスバリアフィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に於いて上記課題を達成するために、まず請求項1の発明では、プラスチックフィルムでなる基材の少なくとも片面にガスバリア層を有し、該ガスバリア層は、珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中の1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有し、該ガスバリア層の表面における該化合物の濃度が50%を超えてなることを特徴とする撥水性ガスバリアフィルムとしたものである。

【0011】また、請求項2の発明では、前記ガスバリア層を、少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素もしくは酸化力を有するガスの存在下でプラズマCVD法によ

り積層することを特徴とする撥水性ガスバリアフィルムの製造方法としたものである。

【0012】また、請求項3の発明では、前記請求項1記載の撥水性ガスバリアフィルムを用いて、食品や医薬品、光学部品等の透明な包装材とすることを特徴とする包装体としたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を説明する。本発明の撥水性ガスバリアフィルムは、図1に示すように、プラスチックフィルムでなる基材(10)の少なくとも片面にガスバリア層(20)を有し、該ガスバリア層(20)は、珪素酸化物と、炭素、水素、珪素及び酸素の中の1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を少なくとも1種類含有する連続層であって、該ガスバリア層(20)の表面(20a)における該化合物の濃度が50%を越えてなる撥水性ガスバリアフィルム(1)である。

【0014】また、上記ガスバリア層(20)の形成において、少なくとも有機珪素化合物の蒸気と酸素もしくは酸化力を有するガスの存在下でプラズマ化学的気相蒸着法(以下プラズマCVD法という)によって、プラスチックフィルムでなる基材(10)上に積層する撥水性ガスバリアフィルムの製造方法である。

【0015】上記撥水性ガスバリアフィルムの製造方法によれば、ガスバリア層(20)は、珪素酸化物と、炭素、水素、珪素および酸素の中の少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を含有する連続層であって、且つ、珪素酸化物としての酸化珪素の酸化数が1.3~1.8で、炭素、水素、珪素及び酸素の中の少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物が、ガスバリア層(20)の0.1~40%含有されている部位と、酸化珪素の酸化数が1.0~1.8で、炭素、水素、珪素及び酸素の中の少なくとも1種あるいは2種以上の元素からなる化合物が、ガスバリア層(20)の50~80%含有されている部位の2つの部位を有する連続層となる。この部位の間は連続的に傾斜させても、非連続的であってもかまわない。この際に酸化珪素の酸素のサイトが炭素、窒素等の他の元素に置換されている場合もあり得る。また、このガスバリア層(20)となる膜中には透明性、ガスバリア性を損なわない範囲で金属酸化物や弗素化合物、窒素化合物等を含有させてもかまわない。

【0016】このように、本発明の撥水性ガスバリアフィルム(1)は、ガスバリア層(20)の表面(20a)の炭素含有量を高くすることにより、柔軟性と疎水、撥水性をもたせることができる。

【0017】上記プラズマCVD法によってガスバリア層(20)を形成するための有機珪素化合物としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメ

キシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシランプロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、その中から適宜選択することができ、特に1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなくアミノシラン、シラザン等も用いることができる。

【0018】上記プラズマCVDでは、いずれも液体である上記有機珪素化合物を気化させ、酸素もしくは酸化力を有するガス(例えば N_2 、 O_2 、 CO_2 等)と混合したガス、又は、上記の混合ガスに不活性ガスであるヘリウム及び/又はアルゴンを混合した原料ガス、もしくはこれに窒素、弗化炭素等を適宜加え、プラスチックフィルムでなる基材(10)が設置されているプラズマCVD装置に導入して、厚さ50~5000Åのガスバリア層(20)を形成することができる。望ましくはバリア性、柔軟性の面から100~500Åの膜厚が望ましい。

【0019】このようにして形成されたガスバリア層(20)となる珪素酸化物層にはSi-O結合をもつ化合物が存在し、他にも炭素、水素、珪素及び酸素の中から1種、あるいは2種以上の元素からなる化合物が含有する。例えば、C-H結合をもつ化合物、Si-H結合をもつ化合物、C-O結合をもつ化合物、Si-C結合をもつ化合物、または炭素単体がグラファイト状、ダイヤモンド状、フラーレン状になっている場合、さらに原料の有機珪素化合物やそれらの誘導体を含む場合がある。具体的に例を挙げるとメチル基等のアルキル基やメチレン基をもつヒドロカーボン、ヒドロキシル基やケトン基を含むヒドロキシカーボン、又は、シリル基、シリレン基をもつヒドロシリカ、さらに、シラノール等の水酸基をもつ誘導体がある。上記以外でも、原料ガスの組成、蒸着条件を変化させることにより、バリア層に含有する化合物の種類、量を制御することができる。

【0020】上記のガスバリア層(20)を設けるプラスチックフィルムでなる基材(10)としては、このフィルムの使用目的等により適宜選択することができる。例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン/ビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、セルロース樹脂等の延伸又は未延伸の樹脂フィルムとする

ことができる。また、この基材は単層であっても良いが、2種以上の樹脂からなる多層構造であっても良い。さらに基材表面上に表面処理がなされていたり、他の有機化合物や無機化合物、金属等が、1層もしくは2層以上、コーティングもしくは蒸着されていてもよい。

【0021】

【実施例】次に本発明を実施例により、本発明をより具体的に説明する。

〈実施例1〉基材(10)として、厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、その上にプラズマCVD法により、その原料ガスとなる有機珪素化合物には、ヘキサメチルジシロキサンを用いて、蒸着速度を変化させ、膜厚61 μ m、87 μ m、191 μ m、410 μ m、597 μ mのガスバリア層(20)を積層して撥水性ガスバリアフィルム(1)とした。そして、各膜厚での資料をそれぞれCVD-1、CVD-2、CVD-3、CVD-4、CVD-5とした。

*

*【0022】〈比較例1〉上記実施例1の比較例として、真空蒸着法により、蒸着速度を変化させて厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、膜厚130 μ m、228 μ m、433 μ m、670 μ m、1201 μ mのSiO_xガスバリア層(20)を積層して、前記各膜厚での資料をそれぞれ蒸着-1、蒸着-2、蒸着-3、蒸着-4、蒸着-5とした。

【0023】上記実施例1および比較例1にて作成した各資料について、その膜厚は、透過型電子顕微鏡により測定し、その単位はÅである。ガスバリア層(20)中の構成原子比は、X線光電子分析装置(ESCA-3200 島津製作所社製)により測定し、酸素透過度は、MOCON社製の酸素ガス透過度測定装置OXTRANにて測定し、その単位はcc/m²/Dayとした。その結果を表1に示した。

【0024】

【表1】

サンプル	膜厚 (Å)	酸素透過度 (cc/m ² /day)	SiO _x	色
CVD-1	61	54.12	X=1.8	無色
CVD-2	87	3.94	X=1.7	無色
CVD-3	191	1.06	X=1.9	無色
CVD-4	410	0.58	X=1.8	無色
CVD-5	597	0.65	X=1.8	無色
蒸着-1	130	6.65	X=1.6	薄黄色
蒸着-2	228	4.44	X=1.5	薄黄色
蒸着-3	433	3.54	X=1.6	薄黄色
蒸着-4	670	3.41	X=1.6	薄黄色
蒸着-5	1201	3.70	X=1.6	薄黄色

【0025】表1より、プラズマCVD法で成膜した資料では、膜厚が200Å程度以上あれば、酸素透過量が1cc/m²/Day以下の十分なガスバリア性を示すものであった。さらに、この際のサンプルの色は無色透明であった。一方、真空蒸着法により成膜した資料ではガスバリア性を持たせるためには300~400Åの膜厚が必要であり、しかも、酸素透過量は3.5cc/m²/Day程度とプラズマCVD法により成膜した資料よりも高いものであった。

【0026】〈実施例2〉基材(10)として、厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、その上にプラズマCVD法により、その原料ガスとなる有機珪素化合物には、テトラエトキシシランを用い、成膜時の酸素流量を変化させることによって、ガスバリア層(20)の表面(20a)の炭素含有率を変化させたガスバリア層(20)を積層し、その炭素含有率の多い順に資料2-1、2-2、2-3、2-4、2-

5、2-6とした。得られた各資料につき表面の接触角を界面張力計により測定し、撥水性の評価とし表2に示した。

【0027】

【表2】

サンプル	表面炭素含有率 (%)	接触角 (degree)
2-1	50.27	94.0
2-2	42.39	68.3
2-3	33.28	49.7
2-4	25.42	38.3
2-5	16.34	26.9
2-6	11.75	16.9

【0028】表2より、ガスバリア層(20)の表面

(20a)の炭素含有率を上げることによって接触角が大きくなり疎水、撥水性が高くなるものであった。

【0029】〈実施例3〉基材(10)として、厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、その上にプラズマCVD法により、その原料ガスとなる有機珪素化合物には、ヘキサメチルジシロキサンを用い、成膜時の酸素流量を変化させることによってガスバリア層(20)の炭素含有量を変えたガスバリア層(20)を積層し、その酸素透過度の少ない順に資料3-1、3-2、3-3、3-4、3-5、3-6、3-7、3-8、3-9とした。得られた資料の炭素含有量は、X線光電子分析装置(ESCA-3200)により測定し、酸素透過度は、MOCON社製の酸素ガス透過度測定装置OXTRANにて測定(その単位はcc/m²/Dayである)し、その結果を表3に示した。

【0030】

【表3】

サンプル	炭素濃度 (atomic conc %)	酸素透過度 (cc/m ² /day)	色
3-1	2.06	0.99	無色
3-2	1.20	1.13	無色
3-3	1.96	1.52	無色
3-4	4.26	11.39	無色
3-5	10.09	74.23	無色
3-6	10.72	80.72	無色
3-7	11.73	98.02	無色
3-8	26.03	104.60	無色
3-9	21.06	106.60	無色

20

30

*

サンプル	膜厚 (Å)	酸素透過度 (引っ張り前) (cc/m ² /day)	酸素透過度 (引っ張り後) (cc/m ² /day)	炭素濃度 (atomic conc %)
CVD-3	191	1.06	1.06	膜厚方向濃度変化
CVD-4	410	0.58	0.58	膜厚方向濃度変化
CVD-5	597	0.65	1.02	膜厚方向濃度変化
3-2	165	1.13	98.52	1.20
3-8	986	104.60	109.20	26.03
蒸着-2	228	4.44	227.3	—
蒸着-3	433	3.64	231.3	—
蒸着-4	670	3.41	226.6	—
蒸着-5	1201	3.70	221.6	—
PET	—	141.4	268	—

【0034】表4より、4%の引っ張り試験を行うと、50 真空蒸着法で作成した試料蒸着-2～5では酸素バリア

*【0031】表3より、炭素含有量が多いほど酸素透過度は高くなっていて、この結果から、酸素バリアー性を持たせるには、ガスバリア層(20)中に炭素濃度の低い部位を作る必要があるものであった。

【0032】〈実施例4〉実施例1で得られた資料CVD-3、CVD-4、CVD-5と実施例3で得られた資料3-2、3-8および比較例1で得られた資料蒸着-2、蒸着-3、蒸着-4、蒸着-5について、ガスバリア層(20)のフレキシビリティとガスバリア層(20)中の炭素濃度との関係を以下の評価法によって測定し、表4に示した。

【フレキシビリティの評価】

耐引っ張り性・・・資料を長さ60cm、幅14cmに切り出し、引っ張り試験機テンシロン(オリエンテック社製)を用いて、長さ方向に定速で所定の歪み(4%)まで引っ張った後、元に戻して、上記酸素透過度測定機でガスバリア性を測定し酸素透過度として表した。

【0033】

【表4】

一性の劣化がみられるが、炭素濃度を膜厚方向に変化させた資料CVD-3、4、5および膜中の炭素濃度を高く、バリアー層表面、基材との界面での炭素濃度を低く作成した試料3-8では酸素バリアー性の劣化がみられていない。この結果から、中央部に炭素濃度の高い部位を作ることばバリアー膜にフレキシビリティを持たせる上で有効であるものであった。

【0035】

【発明の効果】本発明は以上の構成であるから、下記に示す如き効果がある。即ち、本発明によれば、ガスバリアー層を構成する珪素酸化物を含むバリアー層は薄くても極めて高いバリアー性を示し、また、表面付近に、高い濃度で、少なくとも珪素酸化物と炭素、水素、珪素及び酸素の中から1種あるいは2種以上の元素からなる化合物を含有するため、疎水、撥水性に優れ、且つ、対衝撃性に優れ、フレキシビリティに富むものとしてとることができる。これにより、本発明の撥水性ガスバリアーフ

*フィルムは、優れたガスバリアー性と透明性をもち、疎水、撥水性に優れ、且つ、対衝撃性に優れ、フレキシビリティに富んでいる他、廃棄時における環境上の問題もないフィルムを得ることができる。

【0036】従って本発明は、食品や医薬品、光学部品の透明でガスバリアー性、疎水、撥水性に富んだ包装体として、さらに使用後の廃棄物処理に優位な包装体としての如き用途において、優れた実用上の効果を発揮する。

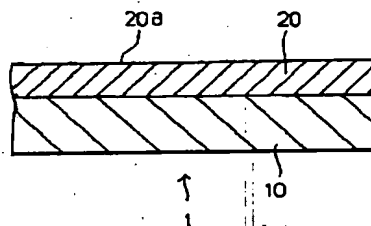
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態を示す撥水性ガスバリアーフィルムを側断面で表した説明図である。

【符号の説明】

- 1・・・撥水性ガスバリアーフィルム
- 10・・・基材
- 20・・・ガスバリア層
- 20a・・・ガスバリア層の表面

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 2 3 C 16/42

// C 0 8 L 83:00

識別記号

F I

C 2 3 C 16/42

(72)発明者 江口 愛彦

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 白井 励

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.